

УДК 538.913

©1994

**ЭФФЕКТ РАМЗАУЭРА,
ВЛИЯНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА
НА ФОРМУ И УШИРЕНИЕ РЕЗОНАНСНЫХ ЛИНИЙ
В СПЕКТРАХ СВЯЗАННЫХ МНОГОФОННЫХ
КОЛЕБАНИЙ В ГИДРИДАХ МЕТАЛЛОВ**

О.А.Дубовский, А.В.Орлов

Исследуются особенности формы и уширение спектральных линий, отвечающих связанным ангармоническим многофонным колебаниям водорода в гидридах металлов при затухании колебаний вследствие туннелирования водорода сквозь барьер, определяемый ангармонической составляющей потенциальной энергии. Получены решения уравнений Шредингера для четных колебательных состояний в случае предельно низкой концентрации водорода (изолированный ангармонический осциллятор при учете туннелирования) и следующем по возрастающей концентрации водорода случае двух взаимодействующих осцилляторов. Из энергетической зависимости найденной волновой функции следует, что в спектре колебаний для четных состояний — бифононов, квартафононов и т.д. — может наблюдаться аналог эффекта Рамзауэра — провал в спектре на низкочастотных крыльях асимметричных резонансных пиков. Соответствующая этому провалу абсолютная прозрачность барьера для атомов водорода и дейтерия при целом числе полувольт де Бройля на ширине барьера может представлять интерес для исследования проблем холодного термояда и для исследования супердиффузии. Для уширения резонансных пиков, определяемого разностью энергий в резонансе и провале, найдены аналитические зависимости от константы ангармонизма и энергии обертона, которые сравниваются с результатами квантовой квазиклассической теории туннелирования свободной частицы.

В настоящее время ведутся экспериментальные исследования связанных многофонных колебаний (СМФК) в ангармонических кристаллах различного типа — в гидридах металлов [¹⁻⁴] методом неупругого рассеяния нейтронов, в ионных и молекулярных кристаллах [^{5,6}] методом ИК-спектроскопии, методом электронной спектроскопии и т.д. В [^{1,5}] наряду с резонансным пиком в области энергии однофонных колебаний E_0 ($E_0 \cong 150$ мэВ в [¹], $E_0 \cong 660$ см⁻¹ в [⁵]) в области энергий $\approx 2E_0$ и $\approx 3E_0$ обнаружены изолированные резонансные пики, которые авторами этих работ интерферируются как возбуждения СМФК — бифононов и трифононов, первоначально найденных теоретически в работах [⁷⁻⁹]. Отметим, что в [¹] в гидридах металлов были впервые обнаружены бифонные и трифонные колебания в подрешетке водородных атомов, внедренных в металлическую матрицу. Обзоры теоретических и экспериментальных исследований СМФК представлены в [¹⁰⁻¹²].

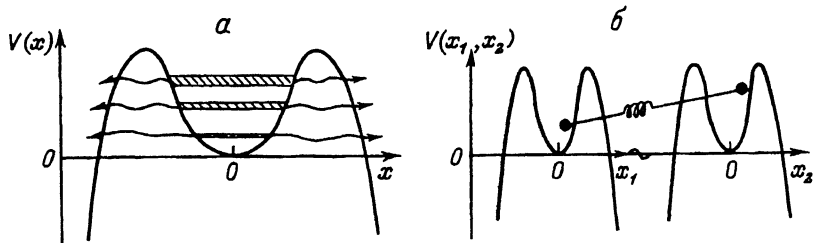


Рис. 1. Потенциальная энергия ангармонического осциллятора (а) и системы из двух взаимодействующих ангармонических осцилляторов (б).

Спектр многофоновых колебаний в гидридах переходных металлов детально исследован методом неупругого рассеяния нейтронов в широкой области энергии обертонов — от 0.1 до 1.5 эВ [2-4]. При этом, например, в [2] наблюдалась серия убывающих по интенсивности, отнюдь не кратных по энергии и имеющих тонкую структуру, резонансных пиков, отвечающих обертонам до 5-го порядка. Причиной нарастающего для высших обертонов серии сдвига термов в низкочастотную сторону относительно эквидистантных позиций термов гармонического осциллятора является ангармонизм колебаний атомов водорода, который и приводит к появлению СМФК. Окончание этой серии приходится на область энергии $\cong 0.7$ эВ — величину, совпадающую с высотой барьера, определяющего коэффициент диффузии атомов водорода в металле, причем коэффициент диффузии может определяться совершенно независимыми экспериментальными методами. Очевидно, что особенности резонансных пиков, отвечающих бифонам, трифонам и особенно высшим обертонам, в первую очередь — форма и уширение этих пиков, определяются механизмом квантового подбарьерного туннелирования атомов водорода из основной подрешетки пор, в которую внедрены эти атомы, например тетрапор в ОЦК металлах, в дополнительную подрешетку октапор. Теория уширения термов СМФК в гидридах металлов представляется достаточно сложной задачей и в настоящее время только начинает развиваться [13].

Для исследования этого вопроса в первую очередь необходимо рассмотреть главный предельных случай, когда концентрация водорода в гидриде металла настолько мала, что взаимодействием атомов водорода можно пренебречь, т.е. фактически необходимо рассмотреть колебания отдельного атома водорода в одномерной ангармонической потенциальной яме (рис. 1,а). Потенциальная энергия $V(x)$ (рис. 1,а) имеет следующую зависимость от смещения x атома водорода:

$$V(x) = \frac{m\omega^2}{2}x^2 - Ax^4; \quad A > 0, \quad E_0 \equiv \hbar\omega. \quad (1)$$

Вблизи начала координат $V(x)$ квадратично зависит от смещения, как это имеет место для гармонического осциллятора. Однако для больших значений смещений большую роль играет вторая ангармоническая составляющая в (1), которая понижает ветви V при больших смещениях и в данном, нижайшем по числу параметров, подходе определяет и высоту барьера, который ограничивает колебания атома водорода, и вероятность квантового подбарьерного туннелирования через этот барьер. Естественно, в реальных кристаллах форма кривой

$V(x)$ определяется и более высокими степенями смещения x и при больших смещениях ветви $V(x)$ на рис. 1,а загибаются вверх, однако эта сложная многопараметрическая проблема будет решена как продолжение развиваемой теории. Систематика термов квантового гармонического осциллятора ($A = 0$) и понижение термов квантового ангармонического осциллятора в рамках теории возмущений детально изучены [14]. Однако уширение термов ангармонического осциллятора, связанное с подбарьерным тунелированием в потенциале (рис. 1,а) не исследовалось. Уширение так называемых «виртуальных», «квазистационарных» [15] состояний исследовалось, например, для простейшего случая частицы в потенциальной полости, ограниченной полупроводящей стенкой бесконечно малой толщины [16]. Резонансная зависимость сечения рассеяния частицы на прямоугольной яме от энергии частицы, выявляющая уширение квазистационарных уровней, детально изучена [17]. Отметим, что используемый в [16] метод фактически тождествен методу Лифшица [18], применяемому при анализе экситонных спектров в примесных кристаллах [19]. В рамках этого подхода решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V(x), \quad \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx} \quad (2)$$

с энергией E ищется в виде суперпозиции падающих и рассеянных волн. В данном случае нас интересуют в первую очередь четные колебательные состояния начиная со второго тона, генетически формирующего бифонные колебания в кристалле. Поэтому будем искать $\Psi(x)$ в виде четной суперпозиции

$$\Psi(x) = \cos(kx) + \sum_{n=0,2,4,6,\dots} a_n(E) \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} x^2\right) H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x\right), \quad k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}. \quad (3)$$

При этом используется разложение по полиномам Эрмита H_n , поскольку набор этих полиномов с соответствующими экспоненциальными весами является ортонормированным и может быть использован в качестве соответствующего базиса. Подстановка (3) в (2) после соответствующих стандартных вычислений приводит к следующей системе уравнений для коэффициентов a_n в разложении (3):

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\hbar\omega}{2}(2n+1) - \bar{A} \frac{6n^2 + 6n + 3}{4} - E \right] a_n - \bar{A} \frac{1}{16} a_{n-4} - \bar{A} \frac{2n-1}{4} a_{n-2} - \\ & - \bar{A}(n+1)(n+2)(2n+3)a_{n+2} - \bar{A}(n+4)(n+3)(n+2)(n+1)a_{n+4} = \\ & = \frac{\sqrt{2}}{2^n} (-1)^{n/2} \exp\left(-\bar{k}^2/2\right) \left\{ \frac{1}{4} H_{n+2}(\bar{k}) - \frac{2n+1}{2} H_n(\bar{k}) + n(n-1) H_{n-2}(\bar{k}) + \right. \\ & \left. + \bar{A} \left[\frac{1}{16} H_{n+4}(\bar{k}) - \frac{2n+3}{4} H_{n+2}(\bar{k}) + \frac{6n^2+6n+3}{4} H_n(\bar{k}) - \right. \right. \end{aligned}$$

$$\left. -n(n-1)(2n-1)H_{n-2}(\tilde{k}) + n(n-1)(n-2)(n-3)H_{n-4}(\tilde{k}) \right\}, \quad (4)$$

$$\tilde{k} \equiv \sqrt{2E/\hbar\omega}, \quad \tilde{A} \equiv A\hbar^2/(m^2\omega^2).$$

Нетрудно видеть, что равенство нулю диагональных элементов соответствующей матрицы, отвечающей системе уравнений (4) для a_n , определяет положение термов ангармонического осциллятора в рамках теории возмущений [14]. Отметим также, что переход в (2) к представлению вторичного квантования

$$\hat{p} = \sqrt{\frac{\hbar m \omega}{2}}(\hat{B}^+ + \hat{B}), \quad \hat{x} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega}}(\hat{B}^+ - \hat{B}), \quad (5)$$

где \hat{B}^+ , \hat{B} — соответствующие Бозе-операторы рождения, уничтожения колебательного возбуждения, приводит к выделению в гамильтониане \hat{H} наряду со стандартными квадратичными членами B^+B также и членов четвертого порядка B^+B^+BB , B^+BBB , $B^+B^+B^+B$, определяемых ангармонической составляющей $V(x)$. Члены четвертого порядка B^+B^+BB при дальнейшем переходе к кристаллу как к системе связанных осцилляторов дадут определяющий вклад в оператор фонон-фононного взаимодействия в гамильтониане, который и определяет наличие термов СМФК [10-12]. Роль же членов типа B^+BBB , $B^+B^+B^+B$ требует дальнейшего исследования в рамках теории СМФК.

Аналитическое решение системы уравнений (4) представляется в данный момент затруднительным, и решение этой системы было проведено на ЭВМ большой мощности при учете в (3) членов с $n \leq 40$. Так же как и в [16], в качестве величины, определяющей вероятность захвата частицы, использовалось значение квадрата волновой функции $\Psi(0)$ при нулевом смещении $x = 0$ (в центре ямы)

$$F^{(1)}(E) \equiv \Psi^2(0) \equiv \left\{ 1 + \sum_n a_N(E) (-1)^n 2^{n/2} [(n-1)!!] \right\}^2. \quad (6)$$

Ясно, что обратная величина $1/F^{(1)}$ определяет соответственно вероятность выбрасывания, туннелирования частицы из ямы. Из аналогичной зависимости $F^{(1)}(E)$ в простейшем примере [16] определялось уширение соответствующего виртуального уровня. На рис. 2 представлены результаты расчетов зависимости $F^{(1)}(E)$ при значении безразмерного параметра $\tilde{A}/\hbar\omega = 0.0125$. Для наглядности одновременного графического представления центральной части и крыльев резонансного пика произвольного вида $f(E)$ удобно использовать для преобразования, сохраняющего топологическую эквивалентность, функцию $\tilde{f}(E) = \ln[1 + f(E)]$, «зарезающую» центральную часть и сохраняющую крылья. Необходимость такого преобразования очевидным образом связана с экспоненциальной зависимостью вероятности подбарьерного туннелирования. В нашем случае при наличии четырех

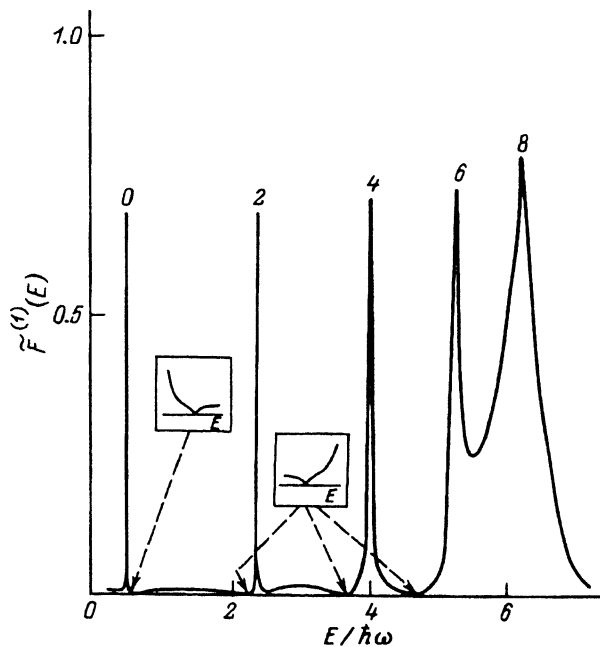


Рис. 2. Резонансная структура системы четных уровней (0, 2, 4, 6, 8) ангармонического осциллятора.

Стрелками отмечены провалы в спектре (аналог эффекта Рамзауэра).

различных пиков ($n = 0, 2, 4, 6$) для визуальной наглядности приходится четырежды использовать это преобразование, и на рис. 2 представлена зависимость $\bar{F}^{(1)}(E) = \ln(1 + \ln(1 + \ln(1 + \ln(1 + F^{(1)}(E))))$. Аналогичное преобразование $F \rightarrow \bar{F}$ используется и для графического представления в случае двух атомов (см. ниже).

На рис. 2 видны соответствующие резонансные пики, отвечающие основному тону, второму обертому, четвертому и шестому обертонам. Нечетные состояния, однофоновные, третий и т.д. обертоны в таком подходе естественно не проявляются, и их исследование предполагается в дальнейшем. Интересная особенность найденной зависимости $F^{(1)}(E)$ состоит в том, что вблизи каждого соответствующего максимума, отвечающего определенному обертому, имеется точка, в которой функция $F^{(1)}(E)$ имеет чрезвычайно глубокий минимум и обращается в этой точке в нуль, т.е. при соответствующей энергии происходит «выбрасывание» атома из центра потенциальной ямы с наибольшей эффективностью, поскольку обратная величина $1/F^{(1)}$ определяет эффективность этого процесса. Ясно, что в данном случае мы имеем дело с аналогом эффекта Рамзауэра обращения в нуль сечения рассеяния, наблюдавшегося при рассеянии электронов на инертных газах [15,17]. Этот эффект связан с тем обстоятельством, что при определенной энергии, когда целое число полувольт де Бройля укладывается на ширине барьера, свободная частица без рассеяния проходит такой барьер, т.е. барьер абсолютно «прозрачен» в этой области. Этот эффект имеет место также при прохождении света сквозь плоскопараллельную пластину. Аналогом может являться антирезонанс Фано в экситонных оптических спектрах примесных кристаллов, хотя в нашем случае следует скорее говорить об автоантирезонансе. В нашем

случае связанной в яме частицы «абсолютное» туннелирование имеет, конечно, свои особенности.

Отметим, что экспериментальное наблюдение таких провалов в спектрах СМФК на низкочастотных крыльях резонансных пиков представляло бы определенный интерес. Отметим также, что явление прозрачности барьера для атомов водорода и дейтерия представляло бы интерес и для проблемы исследования возможности холодного термояда. Возможно, оно может быть использовано и для объяснения эффекта супердиффузии водорода в металлах [20]. То, что целое число полувольт де Бройля может укладываться на определенной ширине барьера, в нашем случае непосредственно следует из пересечения ряда кривых зависимостей суммарной длины одной, двух, трех и т.д. полувольт от энергии частицы ($n\lambda/2 \sim n/\sqrt{E}$) с кривой энергетической зависимости ширины барьера, которая равна нулю при энергии частицы в высшей точке зависимости $V(x)$ на рис. 1, а и непрерывно возрастает до конечной величины $\propto 1/\bar{A}$ при энергии $\simeq \hbar\omega/2$, отвечающей основному состоянию нулевых колебаний. Ширина этих пиков возрастает от нулевого до шестого обертона, что вполне естественно, так как обертоны более высокого порядка ближе к вершине барьера по энергии и атомы водорода с этой энергией туннелируют более быстро. Отметим также, что для выбранной константы ангармонизма A восьмой обертоном уже вплотную подходит к шестому и при увеличении константы ангармонизма выше значения $\bar{A} = 0.015\hbar\omega$ происходит дальнейшее понижение энергии обертонов и их слияние с четвертым обертоном, а затем и вторым, так что будет наблюдаться непрерывная картина, вполне аналогичная тем, которые наблюдаются на эксперименте, — ряд затухающих по интенсивности пиков с окончанием серии около 5-го, 6-го обертонов.

Вместе с тем отметим, что наблюдаемые на рис. 2 резонансные пики, отвечающие различным обертонам, существенно отличаются по форме от приведенных, например, в [16] для более простого вида потенциала. Они сильно асимметричны, ни в коем случае не являются симметричными лоренцианами, величина $F(E)$ резко возрастает также, как это имеет место для сечения рассеяния [15,17] вплоть до уровня вычислительных возможностей вблизи резонанса при сканировании по энергии все более узкой области вблизи резонанса. Для выбора необходимой для анализа экспериментов меры, являющейся аналогом уширения для лоренцианов или гауссианов, вычисляемого по известным стандартным правилам, были проведены численные аппроксимации низкочастотных и высокочастотных крыльев обертоновых пиков лоренцианами и гауссианами с вычислением стандартного среднеквадратичного отклонения, как это делается в соответствующей экспериментальной практике.

При этом было установлено, что различные возможные критерии выбора меры, аналогичной стандартному определению уширения для известных распределений, дают величины, практически совпадающие с расстоянием по энергии между резонансной энергией i -го обертона $E_{\text{рез}}^{(i)}$ и упоминавшимся выше резким минимумом $E_{\text{min}}^{(i)}$ в точке, где наблюдается эффект Рамзауэра. Эта величина

$$\gamma^{(i)}(E_{\text{рез}}^{(i)}, A) = \left| E_{\text{рез}}^{(i)} - E_{\text{min}}^{(i)} \right|, \quad (7)$$

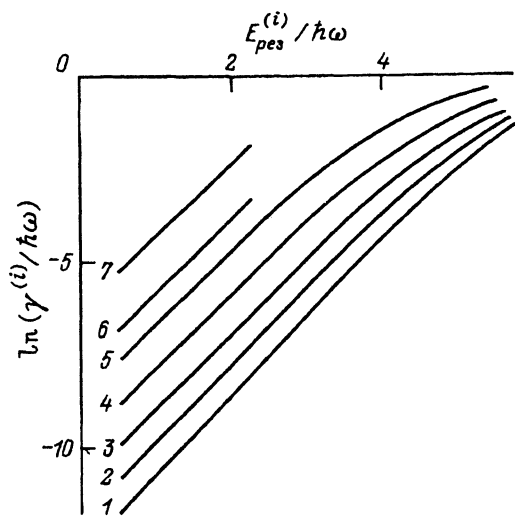


Рис. 3. Зависимость уширения резонансных пиков от энергии обертона и ангармонизма колебаний.

Кривым 1-7 отвечают соответственно константы ангармонизма $\tau \equiv A/\hbar\omega = 0.008, 0.009, 0.01, 0.011, 0.0125, 0.0135, 0.0166$.

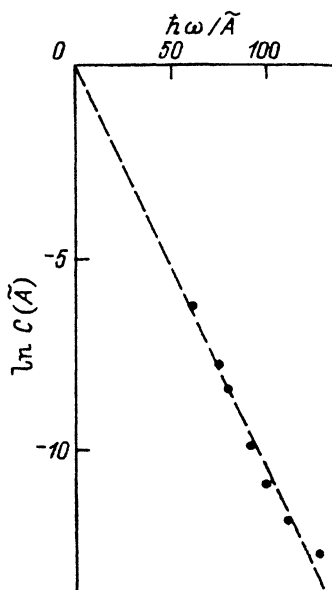


Рис. 4. Зависимость экстраполированного к $E = 0$ «уширения» резонансных пиков от обратной константы ангармонизма τ^{-1} .

которую мы в дальнейшем будем рассматривать как уширение резонансных пиков обертонов $i = 0, 2, 4, 6$, зависит от резонансной энергии обертонов $E_{рез}^{(i)}$ и константы ангармонизма A . График зависимости $\gamma^{(i)}(E_{рез}^{(i)}, A)$ от $E_{рез}^{(i)}$ при различных значениях A приведен на рис. 3 в логарифмическом масштабе. Такое представление необходимо для сравнения получаемого уширения с вычисляемой приближенно аналитически в рамках квазиклассического приближения вероятностью квантового подбарьерного туннелирования. Как известно [14], эта вероятность при условии глубокоподбарьерного туннелирования, т.е. при малых A или в наших условиях при высоте барьера $(\hbar\omega)^2/A > \hbar\omega$, определяется из соотношения

$$W = CD_{\text{exp}},$$

$$D_{\text{exp}} = \exp \left[-\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E} dx \right],$$

$$V(x_1) = V(x_2) = E. \quad (8)$$

Здесь C — предэкспоненциальный численный множитель, который, как это обычно в практике полагается, несущественно зависит от формы потенциала и имеет величину порядка единицы, а основные физические закономерности отражены в экспоненциальном факторе D_{exp} . В нашем случае при использовании $V(x)$ из (1) уширение $\gamma(E)$ определяется выражением $\gamma(E) = 2\hbar\omega W(E)$ и можно определить экспоненциаль-

ный фактор. Этот экспоненциальный фактор при нашем выборе $V(x)$ (1) был вычислен аналитически — соответствующий интеграл в (8) приводится к суперпозиции известных табулированных специальных функций — эллиптических интегралов 1-го, 2-го рода.

Не приводя здесь общей формулы, отметим, что при условии глубоководбарьерного туннелирования можно воспользоваться разложением по величине $E/\hbar\omega$ и соответственно представить D_{exp} в виде

$$D_{\text{exp}} = \exp \left[-\frac{1}{6} \frac{\hbar\omega}{\tilde{A}} + (\alpha_0(A)E/\hbar\omega) \right], \quad \alpha_0 \geq 1. \quad (9)$$

Анализ зависимостей $\gamma^{(i)}(E_{\text{рез}}^{(i)}, A)$ на рис. 3 показывает, что по крайней мере для 0, 2, 4 обертонов $\gamma^{(i)}(E_{\text{рез}}^{(i)}, A)$ аппроксимируется следующим соотношением:

$$\ln \left(\gamma^{(i)}(E_{\text{рез}}^{(i)}, \tilde{A})/\hbar\omega \right) = \ln C(\tilde{A}) + \alpha(\tilde{A})(E_{\text{рез}}^{(i)}/\hbar\omega). \quad (10)$$

На рис. 4 представлена зависимость $\ln C(\tilde{A})$ как функция от обратного значения $\hbar\omega/\tilde{A}$. Видно, что расчетные точки хорошо ложатся на прямую

$$\ln C(\tilde{A}) = -\frac{1}{10} \frac{\hbar\omega}{\tilde{A}}, \quad (11)$$

и, таким образом, зависимость уширения обертоновых пиков от энергии обертона и константы ангармонизма может быть представлена следующим образом:

$$\gamma^{(i)}(E_{\text{рез}}^{(i)}, \tilde{A}) = \hbar\omega \exp \left\{ -\frac{1}{10} \frac{\hbar\omega}{\tilde{A}} + 2 \left(E_{\text{рез}}^{(i)}/\hbar\omega \right) \right\}. \quad (12)$$

Из сравнения (12) и получаемого в квазиклассическом приближении (8) значения для W может быть найден и предэкспоненциальный множитель, который имеет определенную зависимость от константы ангармонизма, что непосредственно видно из сравнения (12) и (8), (9).

Для определения принципиальных особенностей формы обертоновых пиков связанных многофононных колебаний в реальных кристаллах гидридов металлов рассмотрим следующий по увеличивающейся концентрации водорода случай двух взаимодействующих атомов водорода, каждый из которых находится в потенциальной яме (рис. 1,а). Таким образом, схематически потенциальная энергия системы может быть представлена в виде (рис. 1,б), аналогичном используемому при анализе динамики кристаллической решетки сегнетоэлектриков [21], но инвертированном по знаку. Потенциальная энергия $V(x_1, x_2)$, отвечающая рис. 1,б, может быть представлена аналитически следующим образом:

$$V(x_1, x_2) = \frac{m\omega^2}{2} x_1^2 + \frac{m\omega^2}{2} x_2^2 - Ax_1^4 - Ax_2^4 + V(x_1 - x_2)^2; \quad A > 0, \quad V > 0. \quad (13)$$

Соответственно будем искать решение уравнения Шредингера

$$\hat{H}\Psi(x_1, x_2) = E\Psi(x_1, x_2) \quad (14)$$

для четной двухчастичной функции $\Psi(x_1, x_2)$, отвечающей состоянию с энергией $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$, в следующем виде:

$$\Psi(x_1, x_2) = \cos(k_1 x_1) \cos(k_2 x_2) + \cos(k_2 x_1) \cos(k_1 x_2) + \sum_{n,m=0}^N a_{nm} \exp\left\{-\frac{m\omega}{2\hbar}(x_1^2 + x_2^2)\right\} H_n\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x_1\right) H_m\left(\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}x_2\right), \quad (15)$$

$$\tilde{k}_1 \equiv \sqrt{2\varepsilon_1/\hbar\omega}, \quad \tilde{k}_2 \equiv \sqrt{2\varepsilon_2/\hbar\omega}, \quad n, m = 0, 1, 2, \dots$$

После соответствующих вычислений находим следующее уравнение для определения коэффициентов $a_{n,m}$ разложения (15):

$$\begin{aligned} & \left[W_n(\tilde{V}, \tilde{A}) + W_m(\tilde{V}, \tilde{A}) - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \right] a_{n,m} + \sum_{i=-2}^{+2} Q_n^{(i)} a_{n-2i,m} + \sum_{i=-2}^{+2} Q_m^{(i)} a_{n,m-2i} = \\ & = \frac{2 \exp\left[-(\beta_1^2 + \beta_2^2)/2\right]}{2^n n! 2^m m!} (-1)^{n+m} \left\{ \tilde{A} [H_n(\beta_1) T_m(\beta_2) + H_m(\beta_2) T_n(\beta_1)] - \right. \\ & \quad \left. - \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \tilde{V}\right) [H_n(\beta_1) R_m(\beta_2) + H_m(\beta_2) R_n(\beta_1)] \right\}, \\ & \quad \beta_1 = \sqrt{2\varepsilon_1/\hbar\omega}, \quad \beta_2 = \sqrt{2\varepsilon_2/\hbar\omega}, \end{aligned} \quad (16a)$$

где функции $W_n(\tilde{V}, \tilde{A})$, $Q_n^{(i)}$, T_n , R_n имеют вид

$$W_n(\tilde{V}, \tilde{A}) \equiv (\hbar\omega + \tilde{V}) \frac{2n+1}{2} - \tilde{A} \frac{6n^2 + 6n + 3}{4},$$

$$Q_n^{(2)} \equiv -\tilde{A}/16, \quad Q_n^{(1)} \equiv \tilde{V} \frac{1}{4} - \tilde{A} \frac{2n-1}{4},$$

$$Q_n^{(0)} \equiv 0, \quad Q_n^{(-1)} \equiv \tilde{V}(n+2)(n+1) - \tilde{A}(n+1)(n+2)(2n+3),$$

$$Q_n^{(-2)} \equiv -\tilde{A}(n+4)(n+3)(n+2)(n+1),$$

$$R_n(\beta_1) \equiv -\frac{1}{4} H_{n+2}(\beta_1) + \frac{2n+1}{2} H_n(\beta_1) - n(n-1) H_{n-2}(\beta_1),$$

$$\begin{aligned} T_n(\beta_1) \equiv & \frac{1}{16} H_{n+4}(\beta_1) - \frac{2n+3}{4} H_{n+2}(\beta_1) + \frac{6n^2 + 6n + 3}{4} H_n(\beta_1) - \\ & - n(n-1)(2n-1) H_{n-2}(\beta_1) + n(n-1)(n-2)(n-3) H_{n-4}(\beta_1). \end{aligned} \quad (16b)$$

Решение этого уравнения было также численно получено на ЭВМ большой мощности при $n, m \leq 10$. При этом в соотношении $E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$

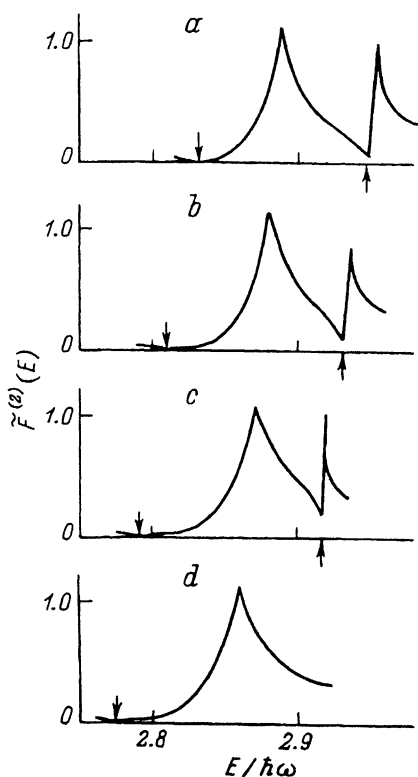


Рис. 5. Резонансная структура бифононных уровней ($A/\hbar\omega = 0.012$) при различных значениях константы атом-атомного взаимодействия $\sigma = \tilde{V}/\hbar\omega$.
 $\sigma = 0.012$ (a), 0.008 (b), 0.004 (c), 0.0 (d).

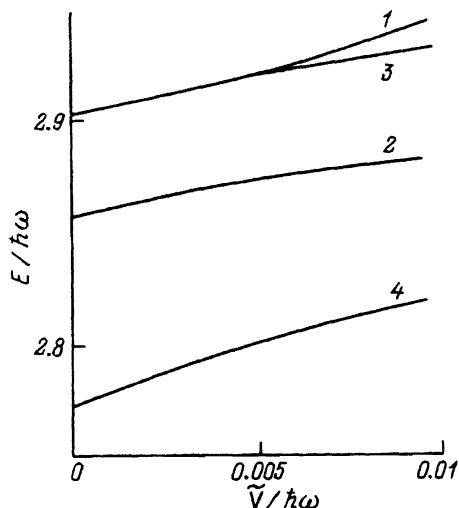


Рис. 6. Зависимость энергий $E_{рез}^u$ (1), $E_{рез}^{(1)}$ (2), высокочастотных и низкочастотных резонансов и соответствующих провалов $E_{мин}^{(u)}$ (3), $E_{мин}^{(1)}$ (4) в спектре бифононных колебаний от константы атом-атомного взаимодействия.

при постоянном $\varepsilon_2 = 0.5\hbar\omega$ варьировалось ε_1 в области второго тона, что отвечает процессам колебаний и туннелирования одного из взаимодействующих протонов (рис. 1, b) из состояния 2-го колебательного обертона, а второго протона — из основного состояния нулевых колебаний. Поскольку размеры соответствующих матриц квадратично возрастают с ростом максимального n , нами исследовалась только область второго тона — бифонона.

На рис. 5 представлена зависимость функции $F^{(2)}(E)$

$$F^{(2)}(E) \equiv \Psi(0, 0) = 2 + \sum_{n, m=0, 2, 4, \dots} a_{n, m}(E) 2^{n/2} [(n-1)!!] 2^{m/2} [(m-1)!!] (-1)^{(n+m)/2}, \quad (17)$$

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2,$$

являющейся аналогом соответствующей функции $F^{(1)}(E)$ в случае одного атома (6). Из рис. 5 видно, что, как и следовало ожидать, при

$V \neq 0$ появляются два пика, отвечающих, очевидно, бифононам с волновыми векторами $K = 0$ и $K = \pi$ в «замкнутой цепочке» из двух атомов. Отметим качественное сходство рис. 5 и экспериментально наблюдаемых спектров СМФК с резким пиком бифонона с нулевым волновым вектором на низкочастотном крыле полосы двухфононных состояний.

На рис. 6 представлены зависимости от V положений резонансов и провалов в каждом из двух бифононных пиков. При увеличении V в области сильного ангармонизма $\tilde{V} < \tilde{A}$, исследовавшейся в [10-12], наблюдаются сдвиг и расхождение бифононных пиков, которые согласуются с аналитическими зависимостями, которые при $A = 0$ могут быть легко получены из (12). Вместе с тем из рис. 5,6 видно, что γ для высокочастотного бифонона при увеличении V возрастает начиная с нулевого значения при $V = 0$, а γ для низкочастотного пика, наоборот, уменьшается начиная с $\gamma(V = 0)$, отвечающего случаю изолированного осциллятора (рис. 3). При больших значениях V , чем на рис. 6, уширение низкочастотного пика может быть меньшим, чем уширение высокочастотного пика.

Ясно, что при учете взаимодействия трех, четырех и т.д. атомов водорода будет возрастать число бифононных пиков вплоть до континуума зоны Бриллюэна, а величина γ для этих пиков будет промежуточной между указанными на рис. 5,6. При этом степенным образом возрастает размер матриц, аналогичных (15), и соответственно объем вычислений. Несмотря на возрастающие вычислительные трудности, необходимость учета трехмерной структуры реальных кристаллов, акустических колебаний металлической матрицы и т.д., развитие исследований в этом направлении представляло бы определенный интерес для расшифровки экспериментально наблюдаемых спектров связанных многофононных колебаний, число которых постоянно возрастает.

В заключение авторы считают своим долгом выразить искреннюю признательность В.М. Аграновичу за полезные замечания.

Список литературы

- [1] Kolesnikov A.I., Prager M., Tomkinson J., Bashkin I.O., Malyshev V.Yu., Ponyatovskii E.G. // J. Phys.: Condens. Matter. 1991. V. 3. N 6. P. 5927-5936.
- [2] Ikeda S., Watanabe N. // KEK Preprint. 1986. N 66. 30 p.
- [3] Anderson I.S., Rush J.J., Uvodic T., Rowe J.M. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 57. N 22. P. 2822-2827.
- [4] McKergow M.W., Ross D.K., Bonnet J.E., Anderson I.S. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1987. V. 20. N 10. P. 1909-1923.
- [5] Bini R., Salvi P.R., Schettino V., Jodl H.-J. // Phys. Lett. A. 1991. V 157. N 4,5. P. 273-282.
- [6] Goyal P.S., Penfold J., Tomkinson J. // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 127. N 5. P 483-486.
- [7] Agranovich V.M., Dubovsky O.A., Orlov A.V. // Phys. Lett. A. 1986. V. 119. N 2. P. 83-88.
- [8] Dubovsky O.A. // Sol. St. Comm. 1985. V. 54. N 3. P. 261-266.
- [9] Agranovich V.M., Dubovsky O.A. // Int. Rev. Phys. Chem. 1986. V. 5. N 1. P. 93-100.
- [10] Agranovich V.M. // Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems. Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 83.
- [11] Агранович В.М., Лалов И.И. // УФН. 1985. Т. 146. № 2. С. 267-302.
- [12] Agranovich V.M., Dubovsky O.A. // Optical Properties of Mixed Crystals. Amsterdam: North-Holland, 1988. P. 297.
- [13] Дубовский О.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3465-3474.
- [14] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 702 с.

- [15] Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963. 748 с.
- [16] Flugge S. Practical Quantum Mechanics. Berlin: Springer-Verlag, 1971. P. 464.
- [17] Шифф Л. Квантовая механика. М.: ИЛ, 1959. 300 с.
- [18] Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. № 3. С. 293-304.
- [19] Дубовский О.А., Конобеев Ю.В. // ФТТ. 1964. Т. 6. № 12. С. 2599-2612.
- [20] Steinbinder D., Wipf H., Kearley G., Magevl A. // J. Phys. C. 1987. V.20. N 16. P. L321-L325.
- [21] Бетгер Х. Принципы динамической теории решетки. М.: Мир, 1986. 382 с.

Физико-технический институт
Обнинск

Поступило в Редакцию
7 июля 1993 г.

